

## DENTAL MATERIAL COMPOSITION

Patent Number: JP10147503  
Publication date: 1998-06-02  
Inventor(s): KOMA HIROKI; SHIMA FUMIO  
Applicant(s):: SHIKEN:KK  
Requested Patent: ☐ JP10147503  
Application Number: JP19960320875 19961116  
Priority Number(s):  
IPC Classification: A61K6/00  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a dental material composition less in toxicity to a human body, realizing an excellent antibacterial property for a long period of time and stable against heat, and effectively preventing a discoloration thereof, etc.

**SOLUTION:** This dental material composition is for an artificial tooth or a dental plate and obtained by mixing a silver-loaded inorganic compound as an antibacterial agent with a raw material, and molding the mixture. As the silver-loaded inorganic compound as the antibacterial agent, a calcined silver zirconium phosphate as a silver substituted inorganic ion exchanging material in which an inorganic ion exchanging material holds silver ion, is used in 1-2wt.% based on the raw material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

JP10147503 PTO

10/076361



02/14/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147503

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
A 6 1 K 6/00		A 6 1 K 6/00	D
			Z
// A 6 1 K 33/38	A D Z	33/38	A D Z

審査請求 有 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-320875	(71) 出願人	592239590 株式会社シケン 徳島県小松島市芝生町字西居屋敷55-1
(22) 出願日	平成8年(1996)11月16日	(72) 発明者	高麗 寛紀 徳島県徳島市川内町富吉230番地の2
		(72) 発明者	島 文男 徳島県小松島市芝生町字西居屋敷55番地の1
		(74) 代理人	弁理士 豊栖 康弘

(54) 【発明の名称】 歯科材料組成物

(57) 【要約】

【課題】 人体に対する毒性を少なくする。長期間にわたって優れた抗菌性を実現する。熱に対して安定で、変色等を有効に防止する。

【解決手段】 歯科材料組成物は、人工歯または義歯床であって、抗菌剤として銀担持無機化合物を混合して成形したものである。抗菌剤である銀担持無機化合物には、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌剤として銀担持無機化合物を混合して成形した人工歯または義歯床である歯科材料組成物において、

抗菌剤である銀担持無機化合物に、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀を使用することを特徴とする歯科材料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえば、人工歯や義歯床に使用されて抗菌剤を添加した歯科材料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチックを成形した義歯や義歯床は細菌が発生しやすい性質がある。吸湿性があるため細菌が繁殖しやすい環境となるからである。細菌の発生を防止すると共に口臭の発生を防止するために、プラスチックに抗菌剤を混合して成形した歯科材料組成物が開発されている。

【0003】プラスチックに添加する抗菌剤として、クロロヘキシジン、塩酸クロロヘキシジン、N-アシルアミン酸誘導体、有機アルミニウム化合物、有機珪酸化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ホウ素化合物、タンニン、ソルビン酸、安息香酸ナトリウム等の有機化合物が開発されている。しかしながら、これ等の抗菌剤は有機物であるために、耐熱性に欠ける欠点がある。

【0004】この有機抗菌剤の欠点を解消する抗菌剤として、銀、銅、亜鉛等の金属イオンを含む無機の抗菌剤を使用した歯科材料組成物が開発されている（特開平1-238508号公報）。この公報に記載される歯科材料組成物は、抗菌剤として、ゼオライト、フッ石群、活性アルミナ、シリカ等に金属イオンを含有させている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】この公報に記載される歯科材料組成物は、金属イオンを、ゼオライト等の無機物質に吸着、または担持させて抗菌剤とし、これを義歯や床を成形するプラスチックに混合して成形しているもので熱的に安定して優れた抗菌作用を有する特長がある。しかしながら、この公報に記載される歯科材料組成物は、無機物質に含有される金属イオンが経時的に溶出する欠点がある。歯科材料組成物に添加される理想的な抗菌剤は、溶出量を皆無にするものである。金属イオンが溶出すると、経時的に抗菌作用が低下するばかりでなく、歯科材料組成物の使用者に毒性の悪害を与えるからである。また、金属イオンが溶出すると、プラスチック製の義歯や床を変色させる欠点もある。

【0006】本発明は、従来の歯科材料組成物が有するこれ等の欠点を解決することを目的に開発されたもので、本発明の重要な目的は、人体に対する毒性を少なく

すると共に、長期間にわたって優れた抗菌性のある歯科材料組成物を提供するにある。また本発明の他の重要な目的は、熱に対して安定で、変色等を有効に防止できる歯科材料組成物を提供するにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の歯科材料組成物は人工歯または義歯床であって、抗菌剤として銀担持無機化合物を混合して成形したものである。抗菌剤である銀担持無機化合物には、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀を使用することを特徴としている。

【0008】リン酸ジルコニウム銀の添加量は、たとえば、原料に対して0.5重量%以上、好ましくは、原料に対して0.5〜5重量%、さらに好ましくは1〜2重量%の範囲に調整される。原料に対するリン酸ジルコニウム銀の添加量が少な過ぎると、十分な抗菌作用が期待できない。銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀は、1〜2重量%の添加で十分な抗菌作用があるので、これ以上添加すると抗菌剤のコストが高くなる。

## 【0009】

【作用】本発明の歯科材料組成物は、抗菌剤として添加される銀担持無機化合物に、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀を使用する。この抗菌剤は、従来の歯科材料組成物のように、銀イオンを無機物質に吸着させたり、担持させたものでない。銀イオンは、無機イオン交換体に極めて強固に保持されて溶出することがない。このため、本発明の歯科材料組成物は、優れた抗菌性を長期間保持することができる。また、人体に毒性のある金属イオンの溶出を防止して安全に使用できる。さらにまた、完全に重合しないモノマーが表面移行するプラスチックに使用しても、モノマーと一緒に表面移行することもなく、安全に使用できる。

【0010】さらに、本発明の歯科材料組成物に抗菌剤として含まれる、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体である、焼成されたリン酸ジルコニウム銀は、銀イオンを溶出させて抗菌作用をするのではない。焼成されたリン酸ジルコニウム銀は、可視光線と空気と水の存在する環境で、光化学反応をして、極めて優れた殺菌力のある、ヒドロキシラジカル[OH]と、スーパーオキシド[O<sub>2</sub><sup>-</sup>]とを発生する。ヒドロキシラジカルは、歯科材料組成物の表面に付着する水に含まれるOH<sup>-</sup>から電子が除去されて発生する。スーパーオキシドは、空気中の酸素に電子が付着されてイオン化された酸素となって発生する。ヒドロキシラジカルとスーパーオキシドは、極めて優れた抗菌作用を示し、歯科材料組成物の優れた抗菌作用を実現する。

【0011】本発明の歯科材料組成物は、従来のよう

に、抗菌剤に担持される銀イオンを溶出させて抗菌作用をするのではない。抗菌剤として添加される焼成されたリン酸ジルコニウム銀が、光化学反応をして、ヒドロキシラジカルとスーパーオキシドとを発生し、これ等が優れた抗菌作用をする。光化学反応に必要な環境は、可視光線と酸素と水である。口内には、この条件が満足される。すなわち、口を開くと可視光線で照射されると共に、空気中の酸素が補給される。さらに、歯科材料組成物の表面には水が付着している。さらに、好都合なことに、人工歯や義歯床は、ほとんど例外なく毎日、歯磨きされて、表面の異物が除去される。このことは、歯科材料組成物が可視光線で照射されやすく、また、酸素や水に接触しやすい理想的な環境となる。このため、光化学反応が促進されて、ヒドロキシラジカルやスーパーオキシドが発生して、効果的な抗菌作用を実現できる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための歯科材料組成物を例示するものであって、本発明は歯科材料組成物を下記のものに特定しない。

【0013】〔実施例1〕下記の工程でアクリルレジン床を成形する。

(1) ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、抗菌剤である銀担持無機化合物と過酸化ベンゾイル(0.5%)と顔料とを添加して混合する。銀担持無機化合物の抗菌剤には、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀(平均粒径約5 $\mu$ m)を使用する。焼成されたリン酸ジルコニウム銀は、下記のようにして製造されたものである。

【0014】炭酸リチウム、硝酸銀、酸化ジルコニウム、およびリン酸二水素アンモニウムをモル比で1:0.05:4:5.95になるように仕込み、十分に攪拌し、これをルツボに入れて1300℃で3時間焼成し、リン酸ジルコニウム銀を得る。焼成品されたリン酸ジルコニウム銀を、水洗、粉碎して、乾燥して平均粒径を5 $\mu$ mに調整する。以上の工程で製造されたリン酸ジルコニウム銀は、銀濃度が3%であった。リン酸ジルコニウム銀は、銀濃度を高くして抗菌作用を強くできる。リン酸ジルコニウム銀は、約3%以上の銀濃度で優れた抗菌作用を示す。ただ、銀濃度が高すぎると、その量は極めて微量であるが、銀イオンが溶出しやすい傾向がある。したがって、抗菌剤として歯科材料組成物に添加される焼成されたリン酸ジルコニウム銀は、銀濃度を3~10%、好ましくは3~5%とする。下記の実施例には銀濃度約4%の焼成されたリン酸ジルコニウム銀を使用した。

【0015】抗菌剤に使用する銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀は、急性毒

性試験において、マウスの経口投与試験で、LD<sub>50</sub>値が、投与最大量である2000mg以上である。また、変異原性試験において、変異原性は認められなかった。さらに、皮膚一次刺激試験においては、ウサギの皮膚への一次刺激試験において皮膚刺激性が認められなかった。

【0016】(2) ポリマー粉末にモノマー液を添加して混合する。モノマー液は、エチレングリコールジメタクリレートを3重量%と、極微量のヒドロキノンを含有する。モノマー液とポリマー粉末の混合比は、ポリマー粉末100gに対して、モノマー液を50ccの割合とする。

【0017】抗菌剤の添加量は、ポリマー粉末に対して2重量%とする。モノマー液とポリマー粉末の混合物を成形型に入れて加圧し、70℃で1時間、さらに100℃で1時間加熱して重合反応させて硬化させる。

【0018】以上の工程で製造されたレジン床は、緑膿菌、肺炎桿菌、プロテウス菌、枯草菌、黄色ブドウ球菌、虫歯菌、大腸菌に対して優れた抗菌作用を示した。とくに、緑膿菌と枯草菌と大腸菌は、 $4 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ 個/mlの初期菌数を、37℃で1時間振とう培養させて菌数は0に極減された。

【0019】〔実施例2〕抗菌剤の添加量を、2重量%から1重量%とする以外実施例1と同様にしてアクリルレジン床を製作する。この実施例で製作されたレジン床は、緑膿菌、肺炎桿菌、プロテウス菌、枯草菌、黄色ブドウ球菌、虫歯菌、大腸菌に対して優れた抗菌作用を示した。とくに、大腸菌は、 $2 \times 10^6$ 個/mlの初期菌数を、37℃で1時間振とう培養して菌数は0に極減された。

【0020】〔実施例3〕抗菌剤の添加量を、2重量%から0.5重量%とする以外実施例1と同様にしてアクリルレジン床を製作する。この実施例で製作されたレジン床は、大腸菌に対して優れた抗菌作用を示した。大腸菌は、 $2 \times 10^6$ 個/mlの初期菌数が、37℃の1時間振とう培養で、0に極減された。

【0021】〔実施例4〕プラスチックに対して2重量%の抗菌剤を添加して、ポリカーボネート製のスルホン床を製作する。抗菌剤には実施例1に使用したものを使用する。この実施例で製作されたレジン床は、緑膿菌、肺炎桿菌、プロテウス菌、枯草菌、黄色ブドウ球菌、虫歯菌、大腸菌に対して優れた抗菌作用を示した。とくに、大腸菌は、 $2 \times 10^6$ 個/mlの初期菌数を、37℃で1時間振とう培養して菌数は0に極減された。

【0022】〔実施例5〕抗菌剤の添加量を1重量%とする以外、実施例4と同様にしてポリカーボネート製のスルホン床を製作する。この実施例で製作されたレジン床は、緑膿菌、肺炎桿菌、プロテウス菌、枯草菌、黄色ブドウ球菌、虫歯菌、大腸菌に対して優れた抗菌作用を示した。とくに、大腸菌は、 $2 \times 10^6$ 個/mlの初期

菌数を、37℃で1時間振とう培養して菌数は0に極減された。

【0023】〔実施例6〕抗菌剤の添加量を0.5重量%とする以外、実施例4と同様にしてポリカーボネート製のスルホン床を製作する。この実施例で製作されたレジンは、大腸菌に対して優れた抗菌作用を示した。大腸菌は、 $2 \times 10^6$ 個/mlの初期菌数が、37℃の1時間振とう培養で、0に極減された。

【0024】以上の実施例は、義歯床の具体例を示すが、本発明は歯科材料組成物を義歯床に特定しない。歯科材料組成物には、たとえば、抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジニンレー、レジン前装製造冠、レジンジャケット冠、レジン人工歯等にも利用できる。

【0025】レジニンレーは、例えば、下記のようにして製作する。フィラーである72.5重量%のシリカに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、5重量%のトリエチレングリコールジメチルメタクリレートと、微量のハイドロキノンと、残部Bis-GMAとを混合してある仮重合状態のレジンに、抗菌剤として2重量%のリン酸ジルコニウム銀を混合し、これを模型表面に盛り付けて加熱または紫外線を照射して重合、硬化させる。このようにして製作したレジニンレーは、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により人工床と同じように優れた抗菌作用がある。

【0026】レジン前装製造冠は、たとえば、下記のように製作する。ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和したものを、あらかじめニッケル、パラジウム、金、白金等を製造成形した冠の表面に盛りつけ、加熱重合して硬化させる。このようにして製作したレジン前装製造冠は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0027】さらに、レジンジャケット冠は下記のように製作する。ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和したものを、模型表面に圧接成形した金属箔の表面に盛りつけ、加熱重合して硬化させる。このようにして製作したレジンジャケット冠は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0028】さらにまた、下記のようにしてハードレジ人工歯を製作する。あらかじめ用意された歯の金型に、フィラーである72.5重量%のシリカに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、5重量%のトリエチレングリコールジメチルメタクリレートと、微量のハイドロ

キノンと、残部Bis-GMAとを混合してある仮重合状態のレジンに、抗菌剤として2重量%のリン酸ジルコニウム銀を混合し、紫外線で重合して成形する。このようにして製作したハードレジ人工歯は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0029】さらに、下記のようにしてレジン人工歯を製作する。あらかじめ用意された歯の金型に、ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和して仮重合状態のレジンに入れ、熱で重合して成形する。このようにして製作したレジン人工歯は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0030】さらに本発明の歯科材料組成物は、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀を抗菌剤に使用するが、このリン酸ジルコニウム銀は1000℃まで安定しているので、1000℃以下で焼成して製造するセラミック製の歯科材料にも使用できる。

【0031】

【発明の効果】本発明の歯科材料組成物は、抗菌剤として添加される銀担持無機化合物に、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀を使用する。この抗菌剤を添加する本発明の歯科材料組成物は、銀イオンの溶出を防止して、優れた抗菌作用を実現する。歯科材料組成物は、優れた抗菌作用も大切であるが、いかに薬害を阻止できるかも極めて大切である。銀イオンを溶出させて殺菌する従来の歯科材料組成物は、たとえ優れた抗菌作用が実現できても、銀イオンの薬害が心配される。さらに、銀イオンを溶出させて抗菌作用をする従来の歯科材料組成物は、抗菌剤に含まれる銀濃度が次第に低下して、経時的に抗菌作用が低下してしまう欠点もある。本発明の歯科材料組成物は、溶出する銀イオンではなくて、極めて優れた殺菌力の、ヒドロキシラジカルとスーパーオキシドで優れた抗菌作用を実現することに成功したものである。とくに、本発明の歯科材料組成物は、従来のリン酸ジルコニウム銀に代わって、焼成されたリン酸ジルコニウム銀を歯科材料組成物に添加して、極めて長期間にわたって、優れた抗菌作用を持続することに成功したものである。本発明の歯科材料組成物に添加されるリン酸ジルコニウム銀は、焼成して製造されたセラミックであるために、銀イオンの溶出をほとんど皆無にできる。このため、極めて長期間にわたって銀濃度がほとんど低下せず、歯科材料組成物の表面で光化学反応を促進させて、優れた殺菌力のヒドロキシラジカルとスーパーオキシドとを発生させる。光化学反応は、可視光

線と水と空気のある環境で、ヒドロキシラジカルとスーパーオキサイドとを発生させる。歯科材料組成物が使用される口内は、この可視光線と水と空気を含む理想的な環境である。可視光線は、口を開いたときに、口内に入射して歯科材料組成物を照射する。水と空気は口内に多量にあり、水は歯科材料組成物の表面に付着している。さらに、好都合なことに、歯科材料組成物は、可視光線で照射される理想的な環境にある。それは、毎日歯磨きして、表面の付着物が除去されるからである。毎日表面が綺麗にされる歯科材料組成物は、可視光線で効率よく照射されて、効率よく光化学反応をして、ヒドロキシラジカルとスーパーオキサイドとを発生させる。このため、本発明の歯科材料組成物は、銀イオンに起因する毒

性の心配がなく、しかも、歯磨きをする毎に優れた抗菌作用を回復して、長期間にわたって極めて優れた抗菌作用を示す理想的特長を実現する。

【0032】さらに、本発明の歯科材料組成物は、抗菌剤に、焼成されたリン酸ジルコニウム銀を使用しているため、極めて優れた耐熱性がある。このため、歯科材料組成物の製造工程で、約1000℃に加熱されても、抗菌作用は低下しない。したがって、プラスチックを成形する加熱工程においても、抗菌作用は低下しない。ちなみに、従来の歯科材料組成物に含有される銀イオンを含む銀ゼオライトは、550℃にわずか1時間加熱して約20%も抗菌作用が低下する。